報 文

ORIGINAL PAPERS

電界偏向型質量分析計(I)

Electrical Deflection Type Mass Spectrometer (I)

兼 松 太*

FUTOSHI KANEMATSU

(1964年12月5日受理)

A new electrical deflection type radio-frequency mass spectrometer has been proposed. It may be achieved by using the successive pairs of condenser plates, on which d.c. voltage is applied, and the square wave r.f. voltage is superposed to vanish the adjacent condenser field alternately in each half cycle. When well focussed ion beam is injected parallelly into this electrodes plates, only a fraction of entering ions which has a proper phase and a selective velocity may pass through the electrode system to reach the collector.

This mass spectrometer has an advantage of its resolving power characteristics. If assuming an idealized uniform electric field is performed between each pair of condenser plates, the resolving power is estimated to be proportional to NL^2 , where N is the number of condensers and L is the total length of the deflecting condenser system. This estimation predicts that the resolving power may be considerably high even in case of ordinary dimensions in electrodes configuration. Furthermore, it may not be suffered from the harmonic mass ions. A tentative design to realize this type of mass spectrometer has been proposed in the text.

1. 緒 論

静電界中での荷電粒子の軌道は、その質量には無関係である。それ故、磁界を用いない質量分析計は、すべて何等かの方法で質量による飛行時間の相違、すなわち速度の相違を利用したものとなっている。最も純粋な形でそれを用いたのがいわゆる飛行時間型質量分析計^{1) 2)}であって、これはパルス技術や高感度の二次電子増倍管によって可能となった。また、Bennett型³⁾や Redhead の線型加速器型^{4) 5)}などのいわゆる高周波型質量分析計は、イオンの進行方向に高周波電界の領域を設けてエネルギーの授受を行わせ、周波数とイオン速度との関係でイオンのエネルギー利得が最大となる条件のあることを利用したものである。

W.R. Smith と J. Mattauch^{6) 7)}は、管に沿って並列に配置した蓄電器電極によって、よく集束されたイオンビームに高周波電界を加える方法を試みた。これは、

高周波の位相が逆になった時に、次の蓄電器板の間の対応する位置に來ているような速度のイオンのみが実質偏向ゼロとなってコレクターに達し得ると言う考えで、質量による軌道の違いを応用するものであった。この方法では、同様にコレクターに到達するハーモニクマスのイオンを除くことが必要であるが、その方法に成功しなかったため、現在では単に歴史的な興味から思い起されるだけのものとなっている⁸⁾。また、S. H. Bauer⁹⁾は、高周波のかかっている平行板電極の間によく集束されたビームを走行させる方法を示唆している。実験は行われていないが、よい性能の期待できるものではなさそうである。

筆者の考案¹⁰⁾は、蓄電器電極板に矩形波の高周波電圧と直流電圧とを重畳して加え、半周期間は電界を生じ、半周期間は直流電圧と矩形波電圧とがちょうど消去し合って、その電界が零となるようにするものである。このような蓄電器を管軸に沿って並べ、同時刻には一つおきに電界が零となるように配線しておく。一つの蓄電器に割当てられた区間をちょうど半周期で走過す

*大阪市立大学工学部 (大阪市住吉区杉本町)
Faculty of Engineering, Osaka City University (Sugimoto-cho Sumiyoshi-ku, Osaka)

る速度を持ったイオンは、最初の蓄電器電界がちょうど零になる位相で入射するならば、偏向を受けることなく全蓄電器系を走行してコレクターに入ることになる。速度の合わないイオンや、入射位相の不適当なものは、すべて次第に片方向に偏向を受けて除去されることになる。この場合、偏向電界の方向および大きさは一定であって、Smith-Matauch のもののような通常の変動的な電界ではないので、質量すなわち速度がちがっても実質偏向が同じく零になるといったハーモニックマスのイオンが現われることはない筈である。また、通常の高周波型で問題となるゴーストは、この分析計では勿論問題にならない。

この質量分析計には、並列する蓄電器の数のほぼ三乗に比例して分解能が高くなるという有利な性質が予想される。ただし計算では、対向する蓄電器電極間のみ局限されて出来る様な電界を仮定しており、外側への漏洩は無視している。実際の製作においてはこの点が最も問題となるであろうが、後に示すような設計によってこの難点を軽減すれば、この分析計が実現出来るように思われる。

2. 偏向電極系におけるイオン軌道の計算

平行板電極間の静電界によるイオンの偏向については周知の式がある。Fig. 1 に示すように、電極の長さを l 、間隔を d 、偏向電圧を U_D で表わすと、 x 方向に U_A ボルトに加速されて入射した 1 価の正イオンの軌道および電極間通過後の軌道の傾度は次のごとくである。

$$y = \frac{U_D}{4dU_A} x^2 \quad (1)$$

$$\tan \theta = \frac{l}{2d} \frac{U_D}{U_A} \quad (2)$$

Fig. 1. Ion's path between the condenser plates.

蓄電器を並列に配置した偏向電極系の構成を単純化して示せば Fig. 2 のごとくである。一つの電極にかかる矩形波高周波電圧が負の時は、正の直流電圧と消し合って $E=0$ 、その隣の電極には正の矩形波電圧がかかって $E=2U/d$ 、となるように、かつ半周期ごとにそれが入れ替わるように配線されている。一偏向電極当りの長さを l とし、その区間にのみ様な電界が生じ、その外側には電界は出来ないものとして取扱うことにする。

半周期間に丁度 1 区間を走行する速度のイオンが、矩形波の位相が π の時に $x=0$ に入射したならば、偏向を受けることなく順次に電極間を走行してコレクターに達することになる。半周期に dl づつ遅れてゆくや速度の小さいイオンは、全じく位相 π で入射した場合、Fig. 3 に示されているような偏向を受ける。すなわち、 n 番目の区間で電界を受けている期間の偏向を δ_n 、また電界消失期間の偏向を D_n とすると、 N 番目の電極を出る時の全偏向 D は次のように計算される。

Fig. 2. Simplified deflection plate system and the power supply.

Fig. 3. Path of the ion with the mass number $M + \Delta M$.

$$D = \sum_{n=1}^N \delta_n + \sum_{n=1}^N D_n \quad (3)$$

$$\sum_{n=1}^N \delta_n = \frac{U_D}{4dU_A} \left\{ \frac{1}{2} N(N+1) \right\}^2 \Delta l^2 \quad (4)$$

$$D_n = \frac{(n-1)n\Delta l U_D}{4dU_A} (l - n\Delta l)$$

$$\sum_{n=1}^N D_n = \frac{U_D}{4dU_A} \frac{1}{12} N(N^2-1) \Delta l [4l - (3N + 2)\Delta l] \quad (5)$$

$$D = \frac{N(N^2-1)}{12} \frac{l U_D}{dU_A} \Delta l \left(1 + \frac{(2N+1)\Delta l}{2(N-1)l} \right) \quad (6)$$

N がある程度大きければ、次の近似が成り立つ。

$$D \approx \frac{N(N^2-1)}{12} \cdot \frac{l^2 U_D}{dU_A} \cdot \frac{\Delta l}{l}$$

$$\approx \frac{NL^2 U_D}{12dU_A} \cdot \frac{\Delta l}{l} \quad (7)$$

但し $L = Nl$ である。

半周期に $l + \Delta l$ を走行するイオンの場合にも、(7)式と全じ近似式が得られる。

質量数 M の 1 価の正イオンが半周期で l を走向する場合、速度を v 、周期を T とすると

$$vT = 2l, \quad T = \frac{1}{f}$$

$$\text{ただし, } v = \sqrt{\frac{2eU_A}{m_p M}} = 1,384 \times 10^4 \sqrt{\frac{U_A}{M}} \text{ m/sec} \quad (8)$$

m_p = プロトンの質量, e = 電子の電荷。

これによって次の関係式が得られる。

$$U_A = 2.088 \times 10^{-8} l^2 f^2 M \text{ (MKS 単位)} \quad (9)$$

$$U_A = 2,088 l^2 f^2 M \text{ (cm, Mc 単位)}$$

同じ U_A の時に、質量数 $M + \Delta M$ のイオンの $T/2$ 秒間における走行の遅れ Δl は、 $\Delta M \ll M$ として次のように与えられる。

$$\frac{\Delta l}{l} \approx \frac{\Delta M}{2M} \quad (10)$$

3. 分解能および電流効率

Fig. 4 に示すごとく、 N 番目の偏向電極を出た所にスリットを置く。また、各イオンのビームは、イオン源のスリットから引き出されたままの厚さ b で走行

Fig. 4. Separation of the ion beam including the ions with different mass.

し、直進したビーム M は図の如くにスリットを通過するものとする。ビームイオンのエネルギーが均一な場合、 M と $M + \Delta M$ のイオンがスペクトル上で完全に分離されるためには、 D が ΔM に比例する関係により、 $D(\Delta M)_0 = 2b$ が必要充分な条件である。したがって、(7)と(10)から次の如く分解能が与えられる。

$$\rho_0 = \frac{M}{(\Delta M)_0} \approx \frac{N(N^2-1)l^2 U_D}{48bd U_A} \approx \frac{NL^2 U_D}{48bd U_A} \quad (11)$$

ただし、 $(\Delta M)_0$ および ρ_0 は、ビームエネルギーが均一な場合の値を表わすものとする。

ビームエネルギーが均一でなく、 ΔU_A だけの拡がりを持つものであれば、各イオンのビームは分散してその厚みが $b + D(\Delta U_A)$ になっているとして扱わねばならない。しかして、 M と $M + \Delta M$ のイオンがスペクトル上で分離されるためには、両ビームの相対する端面の間に b だけの空隙が無ければならない。それゆえ

$$D(\Delta M) = 2b + D(\Delta U_A) = D(\Delta M)_0 + D(\Delta U_A)$$

により、

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{(\Delta M)_0}{M} + \frac{\Delta U_A}{U_A}$$

したがって分解能 ρ は次のごとく与えられる。

$$\rho = \frac{M}{\Delta M} = \frac{\rho_0}{1 + \rho_0 \cdot \Delta U_A / U_A} \quad (12)$$

この結果は、理想値 ρ_0 に近い分解能を得るためには、

$\Delta U_A \ll U_A / \rho_0$ の程度にビームエネルギーの分散を抑えるよう、イオン源の設計に充分注意すべきことを示している。

Fig. 4 のような、ビームエネルギーが均一で、かつイオン密度が一樣な場合は、スペクトルのピークは三角形となるであろう。もし図のごとくでなくて、スリットの端とビーム M の上端との間にゆとりがあれば、ピークの頂点に平坦な部分を持つことが出来よう。その場合にはしかし、分解能は(11)で与えられる値よりも低下することになる。ビームエネルギーが不均一であれば、 ΔU_A の大きさによってピークの形も変ることになる。実際の場合、ビームの分散をもたらす原因は、エネルギーの不均一のほかにも色々考えられるし、イオン密度についても予知出来ないことであるから、これ以上は実験を第一とすべきであろう。

偏向電極系に入射した質量数 M の全イオンに対して、コレクターに到達するものの割合を表わす電流効率 η は、各イオンビームに分散が無いとした Fig. 4 に対応する場合、次のように計算される。高周波の位相 $\phi = \pi$ の時に入射したものは直進するが、 π から $\Delta\phi$ だけずれて入射したものは各電極対間で

$$\Delta l = l \times \frac{\Delta\phi}{\pi} \quad (13)$$

の区間だけ電界の作用を受ける。それによる全偏向は、前節と類似の計算により次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} D(\Delta\phi^-) &= \frac{N(N+1)l^2 U_D}{4dU_A} \frac{\Delta\phi^-}{\pi} \\ D(\Delta\phi^+) &= \frac{N(N-1)l^2 U_D}{4dU_A} \frac{\Delta\phi^+}{\pi} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ただし、 $D(\Delta\phi^-)$ は $\phi = \pi - \Delta\phi$ の時、 $D(\Delta\phi^+)$ は $\phi = \pi + \Delta\phi$ の時に入射したものの全偏向を示す。 $D(\Delta\phi^-)$ および $D(\Delta\phi^+)$ がそれぞれ b よりも小さくなる

ような ϕ の範囲で入射したイオンがコレクターに到達することになるので、 $D(\Delta\phi^-) = D(\Delta\phi^+) = b$ において、(11)および(14)より次のごとく $\Delta\phi$ が得られる。

$$\frac{\Delta\phi^-}{\pi} = \frac{N-1}{12\rho_0} \quad \frac{\Delta\phi^+}{\pi} = \frac{N+1}{12\rho_0} \quad (15)$$

Fig. 4 のようにスリットが置かれた場合には、密度およびエネルギーの均一なイオンビームであれば、 $\phi - I_i$ 曲線は $\phi = \pi$ を頂点とする三角形となることが予想され、 η は次のごとく与えられる。

$$\eta = \frac{\Delta\phi^- + \Delta\phi^+}{2\pi} \times \frac{1}{2} = \frac{N}{24\rho_0} \quad (16)$$

4. 設 計 に つ い て

この電界偏向型によれば、高い分解能のものを製作しようという場合、余り大型にしなくとも済むと言う利点が予想される。しかし、小さいものでは他の型に比べて特によい性能を得ることは難しいようで、中型ないし大型とした場合にこの型の特徴が発揮されることになると思われる。

軌道偏向の計算においては、理想化された一樣な電界の生成を仮定した。実際の場合にも出来るだけそれに近い電界が得られるよう設計上の工夫を要するが、しかし、各偏向区間境界に生ずる電界の乱れを充分小さくすることは不可能であろう。それ故、 d の寸法を適当に決めた上で l/d をなるべく大きくし、乱れのある境界領域を相対的に小さくする必要がある。また、 l を大きくすれば高周波の周波数を下げ得ることとなり、良い波形の矩形波を得るためにも好都合である。波形の乱れの影響に対しては、重畳する直流電圧の調整によって修正を施すことが出来よう。

Fig. 5. Tentative design of the electrical deflection type mass spectrometer.

Fig. 6.. Frequency versus mass number.

d の選定については、これを余り小さくすると、電極間容量が大きくなって矩形波の立上りを鈍くするおそれがあること、イオンの安全な走行に心配を感ずること、 b をも小さくしなければならなくなること等の点から好ましくないと思われる。 b を余り小さくすることは感度の不足をもたらす。

電極工作の精度については、本来が電界消滅状態の所にイオンを走行せしめるものであるから、特に高精度を要しないと思われる。ただ、Fig. 5 に見られるごときイオンガンおよび各シールド板などのスリットの見通しは正確にし、各偏向電極の平行度や各区間の長さの一致などに注意を払うことは必要であろう。しかし、それよりもむしろ境界部における電界の乱れの効果についての対策を充分考えておく必要がある。

Fig. 5 にはやや具体的な設計図を示してある。蓄電器間にはシールド板を設け、その電位を標準として蓄電器両極に大きさの等しい正負の電圧が加わるようにし、境界領域における電界の乱れを出来るだけ小さくする考慮を払っている。電界の乱れは、直進すべきイオンビームをも多少偏向させることになるだろうが、これは V/U の調整によって修正し得るであろう。またこの境界領域の電界の様子は、ビームに対してむしろ多少の集束効果を呈するもののようにも思われる。なおまた図面では、蓄電器端部で間隔を狭めて、偏向電界を強化する考えを示してある。イオン源およびイオン銃については、分解能に関する所論に従い、出来るだけ均一なエネルギーを持ち、かつよく集束されたビームを作るものにしなければならない。Fig. 5 のそれは、特によく検討されたものを示してあるわけではなく、多少電子銃に似た風に書いてみたものである。偏向電

極の方から来る二次電子を防ぐために、イオンコレクターの前にはサプレッサグリッドを設け、またその影響が偏向電極内に到らないよう、シールド用のグリッドをも用意してある。なお、ある瞬間における電位配分と、そのような偏向電圧を与えるための回路のブロックダイアグラムを示してある。

上記のごとき設計に従い、具体的な寸法例として、 $l=5\text{cm}$, $d=1\text{cm}$, $b=0.2\text{cm}$ を与えてみる。矩形波電圧の振巾を25ボルトとすると、蓄電器の両電極にはそれぞれ直流の正負の25ボルトづつを与えることとなり、従って偏向電圧 U_b は100ボルトである。また、加速電圧には一応 $U_A=500$ ボルトを選んでおく。 $N=6$, すなわち $L=30\text{cm}$ として(11)によって分解能を求めると $\rho_0 \approx 110$ となり、また、 $N=10$, $L=50\text{cm}$ とすると $\rho_0 \approx 500$ が得られる。なおまた、 $l=10\text{cm}$, $N=10$ とし、その他については前例と等しく取れば、 $\rho_0=2000$ が可能である。

$l=5\text{cm}$ の場合について、イオン質量と同期周波数との関係を Fig. 6 に示す。パラメーターは加速電圧 U_A である。

操作方法には加速電圧掃引と周波数掃引との2通りが可能であるが、前者によれば、加速電圧に逆比例して分解能が低下する。すなわち質量の大なるに従って分解能が悪くなる欠点がある。かつまた、電界の乱れの影響も加速電圧 U_A の大小によって変るであろうから、狭い範囲の掃引でなければ調整が困難であろう。加速電圧 U_A を一定として周波数掃引を行えば、分解能は質量に無関係に一定となる。電圧掃引の場合とはまた異なる不都合の生じる心配もあるが、しかし、やってみれば案外支障なく操作し得るものかも知れない。

5. む す び

現在実用されている非磁型質量分析計は、主に真空分析器としての使用を目的として、それに適度な性能を持ち、かつ小型で使い易いことを目標に開発されて来たものである。高周波型やマスフィルター¹¹⁾¹²⁾¹³⁾などがそれである。これらでは、敢て大きく作っても、それに見合うだけの利益は無さそうである。飛行時間型だけは、ある程度の分解能を得るために大型に作られ、高速現象の観察に類のない性能を買われている。

本案の電界偏向型は、小型ではその特徴が発揮されず、中、大型になると急激に分解能の高まることが予想された。原理的には静電的な偏向作用だけによる単純なものであるから、支障無く働くことが確かめられたならば、要求される性能によって、大型としても小型としても役立つ事が出来るであろう。試作試験は何時のことになるか分らないが、取り敢えずこのような質量分析計が考えられることを報告しておく次第である。

文 献

- 1) W. C. Wiley and I. H. McLaren, *R. Sci. Instr.*, **26** 1150 (1955).
- 2) D. B. Harrington, "Encyclopedia of Spectroscopy," pp. 628-647, Reinhold Publishing Corp. (1960).
- 3) W. H. Bennet, *J. Appl. Phys.*, **21**, 143 (1950).
- 4) P. A. Redhead and C. R. Crowell, *J. Appl. Phys.*, **24**, 331 (1953).
- 5) H. W. Ehlbeck, K. H. Loecherer, J. Ruf and H. J. Schuetze, *AVS 1960 Vac. Symp. Trans.* pp. 407—416.
- 6) W. R. Smith, *Phys. Rev.*, **28**, 1275 (1926).
- 7) W. R. Smith and J. Mattauch, *Phys. Rev.*, **40**, 429 (1932).
- 8) Charles A. McDowell (Ed.), "Mass Spectrometry", p. 24 (1963), McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.
- 9) S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, **39**, 959 (1935).
- 10) 兼松, 真空 **6**, 210 (1963).
- 11) W. Paul and H. Steinwedel, *Z. Naturforsch.*, **8a**, 448 (1953).
- 12) W. Paul, H. P. Reinhard and U. von Zahm, *Z. Physik*, **152**, 143-182 (1958).
- 13) K. G. Günther, *Vacuum*, **10**, 293-309 (1960).